

526466

10/526466

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026954 A1(51) 国際特許分類: C08L 21/00, B60C
1/00, C08K 3/36, 3/04, 5/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011144

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 1 日 (01.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-257431 2002 年 9 月 3 日 (03.09.2002) JP
特願2002-257432 2002 年 9 月 3 日 (03.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋一丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴田 唯志 (SHI-
BATA, Tadashi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター
内 Tokyo (JP). 中村 英二 (NAKAMURA, Eiji) [JP/JP];
〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社
ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 青木 宏文
(AOKI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小
川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内
Tokyo (JP).(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京
都港区虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ
門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ

(57) Abstract: A tire, characterized in that it uses a member produced from a rubber composition which comprises (a) a rubber component comprising at least one selected from natural rubber and a diene-based synthetic rubber, (b) a silica having a specific surface area measured through nitrogen adsorption (N₂SA) of 180 to 270 m²/g, and (c) a partial esterification product from maleic anhydride and a (poly)oxypropylene in an amount of 0.1 to 10.0 parts by mass relative to 100 parts by mass of the above rubber component; and a tire, characterized in that it uses a tread rubber produced from a rubber composition which comprises (a) a rubber component comprising a conjugated diene based synthetic rubber, (b) a filler containing 10.0 mass% or more of a white filler and (c) a partial esterification product from maleic anhydride and a (poly)oxypropylene derivative. The above tires are improved in abrasion resistance, low heat build-up property and processability, without the lowering of the physical properties of a rubber composition and the occurrence of a problem associated with work environment, or they are excellent in both of driving stability and wet grip characteristics.

[続葉有]

WO 2004/026954 A1



(57) 要約:

本発明は、(a) 天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも一種からなるゴム成分と、(b) 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $180 \sim 270 m^2/g$ であるシリカ、及び(c) 無水マレイン酸と(ポリ) オキシプロピレンとの部分エステル化合物を前記ゴム成分100質量部に対して0.1～10.0質量部、とを含むゴム組成物を部材として用いたことを特徴とするタイヤである。また、(a) 共役ジエン系ゴムを含むゴム成分と、(b) 全充填剤中10質量%以上の白色充填剤を含む充填剤と、(c) 無水マレイン酸と(ポリ) オキシプロピレン誘導体との部分エステルとを含有するゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とするタイヤである。

本発明によると、ゴム組成物の物性の低下及び作業環境上の問題を伴うことなく加工性を改良しながら、耐摩耗性、低発熱性能を向上させたタイヤ、或いは操縦安定性とウェットグリップ性の双方に優れたタイヤを得ることができる。

明 細 書

タイヤ

技術分野

本発明は、タイヤに関し、さらに詳しくは、未加硫ゴム組成物からゴム製造の際の加工性及び生産性を改良し、加硫ゴムの他の物性に悪影響を与えることがなく、特にトレッドゴムとして好適に用いられたタイヤに関するものである。

背景技術

従来より、トラックやバスなどに用いられる重荷重用空気入りタイヤにおいて、耐摩耗性を向上させ、タイヤの寿命を長くするには、トレッドの剛性を向上させると共に、外傷による寿命の低下を抑制することと、走行により繰り返し加わる歪によるトレッドゴムの温度上昇を抑制することが重要である。

また、重荷重用空気入りタイヤのトレッドゴムには、耐摩耗性と低発熱性能を高いレベルでバランスさせるために、一般に、天然ゴムなどのイソプレン系ゴムをベースとし、補強用充填材としてカーボンブラック／シリカ併用系を配合することが行われている。

しかしながら、ゴム成分としてイソプレン系ゴムを主体とするものは、過加硫による加硫戻りに起因して弾性率が低下し、低発熱性能が悪化しやすく、特にオフロードタイヤに見られるように、タイヤハンプトータルゲージが50mm以上の大型サイズのタイヤにおいては、低発熱性能が悪化すると共に、耐摩耗性も低下するなど、好ましくない事態を招来する。

一般に、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品は、配合剤や充填剤を原料ゴムに均一に分散させるために混練りされるが、また、その後の加工工程において、成形作業性を容易にするために、さらにゴム組成物

を可塑化させる数回の練り工程が必要となることがある。しかし、このように何回ものゴム組成物の可塑化作業を行なうことは、ゴム製品の生産性の面からは好ましくない。一方、ゴム製品の生産性を向上させるためには練り回数を減少させることが有効であるが、ただ単に練り回数を少なくしても未加硫ゴム組成物は十分可塑化されず、結局は生産性の向上にはつながらない。

このため、可塑剤や加工助剤などを添加することにより、未加硫ゴム組成物の加工性を向上させ、練り回数を減らし、成形作業性を向上させることは可能であるが、従来の可塑剤や加工助剤などを用いた場合には、耐摩耗性や発熱性等の物性の低下を伴うため、特に、耐摩耗性と低発熱性能の両立を高いレベルで要求される重荷重用タイヤのトレッドなどに適用する場合は、練り回数を減らすことは事実上困難であった。

さらに、重荷重用タイヤのトレッドゴムは天然ゴムの使用比率が高く、従来の天然ゴムを含むゴム製品の製造における加工工程では、天然ゴム分子鎖同士の絡み合いや天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるポリマーゲルが存在するため、練り回数を増加させる必要があり、生産性が良好であるとは言えなかった。

また、未加硫ゴム組成物を可塑化させるために練り回数を増加させれば、天然ゴム分子の分子量低下が起こるとともに、加硫ゴム組成物の物性に悪影響を及ぼすことになり、また、充填剤としてシリカを配合する場合にはシリカの分散性の悪さから、更に工場作業性の悪化を招くことになり、本来天然ゴムの持つ性能を十分には使いきれてはいなかった。

したがって、従来より、未加硫ゴム組成物及び加硫ゴム組成物の物性低下を伴わずに工場作業性を向上させることが、特に天然ゴム含有ゴム製品の製造においては要望されていた。

また、乗用車用タイヤにおいても、最近の車両の高速化に伴って、乾燥及び湿潤路面における操縦安定性に対する要求が一層高まっており、これを達成するためには、タイヤトレッドを高弾性率化することが必要となっている。このため、従来技術として、シリカなどの充填剤の増加や可塑剤の減少等の手法が知られているが、この場合、未加硫時のゴムの粘度が上昇してしまい、生産性を著しく低下させるという問題があった。

一方、最近ではこれらの問題を解決するため、いくつかの提案がなされている。例えば、芳香族ポリカルボン酸誘導体を天然ゴムに添加して、天然ゴムのポリマーゲル量を低減させることが提案されている（特開平 11-209406 号公報参照）。しかしながら、この方法では、加硫後にブルームが発生し易いことがわかった。

また、特定のエステルを添加して、加工性を向上することが知られているが（例えば、特開平 6-57040 号公報、特開平 4-20579 号公報参照）、これらの方法では、加工中に特有の臭いが発生し作業環境上の問題がある。また、欧州公開特許第 1179561 号明細書には、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルを添加することが記載されているが、特定配合剤との組み合わせによりタイヤ性能を改良することについての記載はない。

発明の開示

このような状況下、本発明の第 1 の目的は、ゴム組成物の物性の低下及び作業環境上の問題を伴うことなく加工性を改良し、更に、天然ゴムの加硫戻り性を改良することによって、耐摩耗性、低発熱性能を向上させたタイヤを提供することである。

また、本発明の第 2 の目的は、タイヤトレッドゴム組成物の改良により、操縦安定性と生産性を高いレベルで両立させると共に、ウェットグ

リップ性に優れたタイヤを提供することである。

本発明者らは、シリカ配合ゴム組成物において、無水マレイン酸と（ポリ）オキシプロピレン誘導体との部分エステルを添加した特定組成物をタイヤ部材に適用することで、前記の目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1は、（a）天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも一種からなるゴム成分と、（b）窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $180 \sim 270 m^2/g$ であるシリカ、及び（c）無水マレイン酸と（ポリ）オキシプロピレン誘導体との部分エステル化合物を前記ゴム成分100質量部に対して0.1～10.0質量部含むゴム組成物を部材として用いたことを特徴とするタイヤを提供するものである。

また、本発明の第2は、（A）共役ジエン系ゴムを含むゴム成分と、（B）全充填剤中10質量%以上の白色充填剤を含む充填剤と、（C）無水マレイン酸と（ポリ）オキシプロピレン誘導体との部分エステル化合物とを含有するゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とするタイヤを提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

まず、前記第1の発明（第1発明）について説明する。

第1発明のタイヤにおいて、ゴム成分（a）には天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムが用いられるが天然ゴムを含むことが好ましい。ジエン系合成ゴムとしては、例えばイソpreneゴム（IR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、クロロpreneゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、ブタジエンーイソprene共重合体ゴム、ブタジエンースチレンーイソprene共重合体ゴムなどが挙げられ、これらは単独でもよく、

二種以上を組み合わせて用いてもよい。

この中で、天然ゴムは、ゴム成分 100 質量部に対して 20 質量部以上含むことが好ましく、より好ましくは 50 質量部以上、更に好ましくは 70 質量部以上である。天然ゴムの量が 20 質量部未満では発熱性が悪くなる傾向がある。

また、上記 (b) 成分として配合されるシリカは、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $180 \sim 270 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものである。この N_2SA が $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では耐摩耗性が不十分になるおそれがあり、一方、 N_2SA が $270 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると分散不良を引き起こし、低発熱性能、耐摩耗性及び工場作業性が著しく低下する原因となることがある。この観点から、窒素吸着比表面積は $205 \sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、更に $225 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

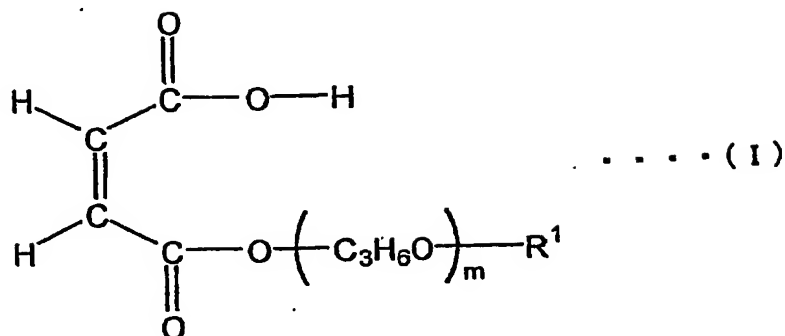
なお、上記 N_2SA は、 300°C で 1 時間乾燥後、ASTM D4820-93 に準拠して測定した値である。

このシリカとしては、例えば湿式シリカ (含水ケイ酸)、乾式シリカ (無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、これらの中で、特に湿式シリカが好適である。

また、前記 (b) 成分のシリカは、前記 (a) 成分のゴム成分 100 質量部に対し、2 ~ 50 質量部以下の範囲で配合されることが好ましい。この配合量が 50 質量部を超えると作業性の著しい悪化及び破壊特性の低下のおそれがある。さらに好ましいシリカの配合量は 30 質量部以下の範囲である。2 質量部未満では低発熱化の効果が小さい。

また、前記 (c) 成分として無水マレイン酸と (ポリ) オキシプロピレン誘導体との部分エステルが使用することが必要である。

このエステルは、下記一般式 (I) で表わされるものが好ましい。



式 (I) 中、 m は平均重合度を表わす 1 以上の数であり、 R^1 はアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基又はアシル基である。

前記一般式 (I) において、より好ましくは、 m が 3 ～ 7、 R^1 が炭素数 8 ～ 18 のアルキル基又はアルケニル基である。

前記の部分エステル (c) は、(i) 無水マレイン酸と、(ii) (ポリ) オキシプロピレン誘導体とを反応させることで得られる。

(ポリ) オキシプロピレン誘導体としては、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンミリスチルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレン-2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテルなどのポリオキシプロピレン脂肪族エーテル；ポリオキシプロピレンベンジルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンベンジル化フェニルエーテルなどのポリオキシプロピレン芳香族エーテルなどが挙げられるが、ポリオキシプロピレン脂肪族エーテルが好ましく、その中でも特にポリオキシプロピレンラウリルエーテルが好ましい。

さらに、ポリプロピレンの重合度が 3 ～ 7、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が 8 ～ 18 であることが好ましい。具体的には、ポリオキシプロピレンを POP (r) と略し、 r を各々平均重合度とすれば、

POP (3) オクチルエーテル、POP (4) 2-エチルヘキシルエーテル、POP (3) デシルエーテル、POP (5) デシルエーテル、POP (3) ラウリルエーテル、POP (5) ラウリルエーテル、POP (8) ラウリルエーテル、POP (1) ステアリルエーテル、POP (5) ミリスチルエーテルなどが挙げられる。これらの中ではrは4～7のものが好ましい。

上記(ii)(ポリ)オキシアルキレン誘導体は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

また、本発明における(i)無水マレイン酸と(ii)(ポリ)オキシプロピレン誘導体との部分エステル(c)は、原料の(i)無水マレイン酸を含有してもよい。該無水マレイン酸の含有量は好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

一方、(i)無水マレイン酸と(ii)(ポリ)オキシプロピレン誘導体との部分エステル(b)は、原料の(ii)(ポリ)オキシプロピレン誘導体を含有してもよい。該(ii)(ポリ)オキシプロピレン誘導体の含有量は好ましくは40質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

本発明において用いられる前記部分エステル(c)としては、具体的には、モノ〔POP (5) ラウリルエーテル〕マレイン酸エステル、モノ〔POP (5) ミリスチルエーテル〕マレイン酸エステル、モノ〔POP (5) 2-エチルヘキシルエーテル〕マレイン酸エステルなどが挙げられる。

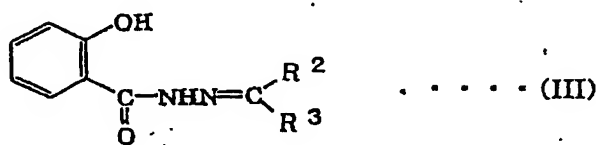
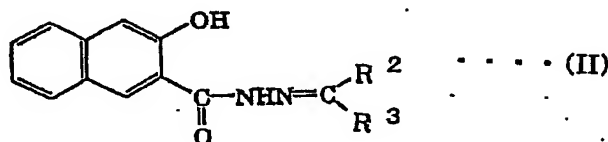
また、本発明のタイヤに用いられるゴム組成物における(c)成分の配合量は、ゴム成分(a)100質量部に対し、0.1～10質量部であることが好ましい。0.1質量部以上であれば加工性が向上し、10質量部以下であればゴム物性は保持され、かつコストの面からも望ましい。この点から、さらに0.5～5質量部であることが好ましい。これ

らの成分は、例えば混練時に配合すればよい。

また、本発明のタイヤに用いられるゴム組成物において使用されるゴム成分（a）が、天然ゴム単独、天然ゴムと合成ゴムのブレンドゴムの系において加工性の改良効果が顕著である。ゴム成分（a）が天然ゴムを含む場合には、天然ゴム分子の分子量を低下させずに天然ゴムのポリマーゲル量を低減することができ、かつゴム分子間でのすべりを増加させることにより成形作業性を向上させると共に、未加硫又は加硫ゴムの物性低下が抑制される、さらに、シリカ充填剤の分散を著しく改善することができる。

いずれにしても、加硫ゴム組成物の物性に悪影響を与えることなく、優れたゴム加工性を得ることができる。

さらに、本発明のタイヤに用いられるゴム組成物において（d）成分としてナフトエ酸ヒドラジド類及びサリチル酸ヒドラジド類から選ばれる少なくとも一種のヒドラジド化合物を添加することが好ましい。このようなヒドラジド化合物としては、例えば一般式(II)、(III)で表されるナフトエ酸ヒドラジド類、サリチル酸ヒドラジド類が性能の点から好ましい。



式(II)、(III)中、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素数1～18のヒドロカルビル基を示し、それらは互いに同一でも異なっても良く、ま

た R^2 と R^3 とはたがいに結合して環構造を形成しても良い。ここで炭素数1～18のヒドロカルビル基としては、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数2～18の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素数3から8のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基及び炭素数7～18のアラルキル基を挙げることができる。上記シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の環上には、低級アルキル基や低級アルコキシル基、アミノ基、アルキル置換アミノ基、ヒドロキシル基などの適当な置換基を有していてもよい。

前記一般式(II)及び(III)で表されるヒドラジド化合物は、具体的には2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルエチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルプロピリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, N'-(1-メチルエチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1-メチルプロピリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1-メチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-サリチル酸ヒドラジドである。

その中で、2-ヒドロキシ-N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジドが特に好ましい。

この(d)成分のヒドラジド化合物は、天然ゴムの加硫戻りによる過加硫に起因する弾性率の低下を抑え、低発熱性能及び耐摩耗性の低下を抑制する作用を有している。

上記(d)成分のヒドラジド化合物は一種用いてもよく、二種以上を

組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、前記（a）成分であるゴム成分 100 質量部に対し、0.1～5 質量部の範囲で選定されることが好ましい。この量が 0.1 質量部未満では弾性率低下の抑制効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方、5 質量部を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる場合がある。効果及び経済性などを考慮すると、この（d）成分の好ましい配合量は、0.3～3 質量部の範囲である。

第 1 発明のタイヤに用いられるゴム組成物においては、（e）成分として、カーボンブラックを配合することができる。このカーボンブラックは、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $30 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ、ジブチルフタレート吸油量（DBP）が $60 \sim 160 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の範囲のものが好適である。この N_2SA が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では十分な耐摩耗性が得られにくい。また、 N_2SA が $160 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると低発熱性能が低下する原因となることがある。耐摩耗性及び低発熱性能のバランスなどの面から、上記の範囲が好ましい。

また、DBP が $60 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満では耐摩耗性が得られにくく、 $160 \text{ ml}/100 \text{ g}$ を超えると耐疲労性が低下してチッピングの発生等により、耐摩耗性が低下するおそれがある。

（e）成分のカーボンブラックはゴム成分（a）100 質量部に対して $30 \sim 80$ 質量部の範囲で使用することが好ましい。この使用量が 30 質量部未満では耐摩耗性が十分に発揮されないおそれがあり、80 質量部を超えると低発熱性能が低下したり、分散不良をもたらし、耐摩耗性などが悪化する原因となる。耐摩耗性、低発熱性能及び分散性などを考慮すると、このカーボンブラックの配合量は $30 \sim 70$ 質量部の範囲が好ましい。

なお、 N_2SA は ASTM D3037-88 に準拠して測定した値で

あり、DBPは、JIS K 6221-1982 (A法) に準拠して測定した値である。

上記カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。上記好適なカーボンブラックの例としては、耐摩耗性に優れるHAF, ISAF及びSAFが好適である。

また、所望により、前記以外の通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、カップリング剤などを含有させることができる。

このようなゴム組成物をタイヤ用部材に適用することにより、本第1発明のタイヤが得られる。すなわち、前記により得られたゴム組成物を、タイヤトレッド部（キャップトレッド及び／またはアンダートレッド）、カーカス、サイドウォール、ビード部分等のタイヤ用部材として適用することにより得られるが、特に重荷重用タイヤのトレッド部（キャップトレッド及び／またはアンダートレッド）に適用した場合には、耐摩耗性と低発熱性を高度にバランスさせたタイヤを得ることができる。さらに、オフロードタイヤに適用することが好ましい。

次に、前記第2の発明（第2発明）について説明する。

第2発明のタイヤにおいて、ゴム成分（A）としては、少なくとも共役ジエン系ゴムを含むものであればその種類は特に限定されない。共役ジエン系ゴムとしては、例えば、前記ゴム成分（a）としての天然ゴム及びジエン系合成ゴムが適用できる。この中でもスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが好ましく、ゴム成分中の該ゴムの好ましい含有量は10質量%以上であり、特に30～100重量%が好ましい。

また、部分エステル（C）として用いられる無水マレイン酸と（ポリ）オキシプロピレン誘導体との部分エステル化合物は、前記（c）成

分の場合と同じである。

さらに、(B)成分としての充填剤の量は、ゴム成分100質量部当たり30～150質量部であることが好ましい。さらに、本発明においては、充填剤(B)の全量に対して、白色充填剤を10質量%以上含むことが必要である。このような範囲の白色充填剤を含む充填剤を用いることにより、操縦安定性、ウェットグリップ性及びゴム加工性(生産性)を両立を達成することができる。この観点からは、特に30質量%以上の白色充填剤を含むことが好ましい。

この白色充填剤としては、従来ゴム工業で使用されているものであれば何ら制限されるものではなく、例えばシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、マイカ、炭酸カルシウムなどから選ぶことができ、それぞれ単独または組合わせて用いることができる。これらの中では、シリカ及び水酸化アルミニウムが好ましい。特に、シリカは、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $190 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましく、さらに $205 \sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。このようなシリカとしては、例えば、ニップシールAQ(日本シリカ工業(株)製; N_2SA は $210 \text{ m}^2/\text{g}$)や、ニップシールVN3(日本シリカ工業(株)製; N_2SA は $200 \text{ m}^2/\text{g}$)などがある。

また、水酸化アルミニウムは、 N_2SA が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが好ましく、例えばハイジライト43M「商標」(昭和電工(株)製)などがある。

一方、白色充填剤以外の充填剤としては通常カーボンプラックが用いられる。カーボンプラックの種類としては、特に制限はないが、ヨウ素吸着(IA)が $60 \text{ mg}/\text{g}$ 以上、かつジブチルフタレート吸油量(DBP)が $80 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上のカーボンプラックが好ましい。トレッドゴムとしてこのようなカーボンプラックを用いることによって、グリップ性能及び耐破壊特性を改良することができる。さらに、優れた耐

摩耗性が要求される場合は、HAF、ISAF、SAFを用いることが好ましい。

前記トレッドゴム組成物においては、所望により、シランカップリング剤を配合することができる。このシランカップリング剤としては、特に制限はなく、従来ゴム組成物に使用されている公知のもの、例えばビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニルγ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシランなどを用いることができる。このシランカップリング剤の配合量は、前記充填剤に対して、通常１～２０重量％の範囲で選定される。

本発明において用いられる加硫剤、加硫促進剤としては、一般にゴム工業で使用されるものであれば使用することができるが、特に、特開平１０－７７３６５号公報に記載のビス（４－メチルベンゾチアゾリル－２）－ジサルファイド、ビス（５－メチルベンゾチアゾリル－２）－ジサルファイド、メルカプト－４－ベンゾチアゾール、メルカプト－５－ベンゾチアゾール、或いは特開平１０－２５１４４９号公報に記載のジチオ酸アンチモンなどの加硫促進剤を用いることにより、トレッド耐熱性にも優れたタイヤを生産性よく製造することができる。

また、軟化剤としては、一般にゴム工業で使用されるプロセスオイルであれば使用できるが、IP346法によるジメチルスルホキシド（DMSO）抽出物量が３質量％未満に制御されたオイルを含むことが好ましい。また、ナフテン系オイルを高温高圧水素化处理して得られる水添ナフテン系オイルでもよく、ナフテン系オイルとストレートアスファルトとの混合物でもよい。

このようなDMSO抽出物量が３質量％未満のオイルとしては、例えば、石油を原料として製造された高芳香族系油进行处理して得られる

Treated Distilled Extracts (T - D A E) や Mild Extracted Solvates (M E S) などがある。

さらに、軟化剤成分として、軟化点が 30 ~ 150℃である石油系樹脂は本発明の効果を高める作用を有することから好ましい。例えばエスコレッツ (トーネックス社製) 、ストラクトール T S 30 (ストラクトール社製) 、クイントン (日本ゼオン社製) 、ネオポリマー (日本石油社製) 、コレシン (B A S F 社製) などの樹脂が好ましく用いられる。

さらに、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの α -オレフィン系樹脂と併用した場合には、操縦安定性を一層向上させることもできる。これらの樹脂は、化学修飾が施されていてもよく、具体的には、ノバテック (日本ポリケム社製) などが挙げられる。

このようなゴム組成物をトレッドに適用することにより本第2発明のタイヤが得られる。このタイヤは特に乗用車用タイヤとして有効である。

以上、本発明によるタイヤは、ゴム物性に悪影響を及ぼすことなくタイヤ性能を向上させることができ、しかも該ゴム組成物の工場作業性は良好であるので、生産性にも優れている。

また、タイヤ内に充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素などの不活性な気体を充填して用いることができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

各種の測定は以下の方法により行なった。

(1) ムーニー粘度 (M L ₁₊₄)

ゴム組成物の加工性の評価として、SHIMADZU社製 MOONY VISCOMETER SMV201を用いて、加硫系配合剤を添加して混練した未加硫ゴム試料を、130℃で1分間予熱をした後、ロータの回転をスタートさせ4分後の値を M L ₁₊₄ として測定した。値が

小さいほど、加工性がよいことを示す。

(2) 発熱性能

ゴム表面に所定のおもりを自由落下させ、そのおもりが跳ね上がった高さ（落とした高さに対する％）をもって値とした。試験方法及び結果の値は、J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5に基づく。結果は比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。値が大きいほど低発熱性であることを示す。

(3) 耐摩耗性

ランボーン摩耗試験により、J I S K 6 2 6 4 - 1 9 9 3に基づいて摩耗量を測定した。結果は、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 6 については比較例 2 を基準にして、また、実施例 1 0 ～ 1 6 及び比較例 7 ～ 1 2 については比較例 7 を基準にして、得られた摩耗量の逆数を 1 0 0 として各例の摩耗量の逆数を指数化した。値が大きいほど耐摩耗性は良好である。

(4) 動的粘弾性評価及び操縦安定性評価

東洋精機製スペクトロメーターを用い、各温度において 5 0 H Z、0 . 5 % 歪の条件下で測定し、5 0 ℃における動的貯蔵弾性率（E'）を求めた。また、操縦安定性評価は、この動的貯蔵弾性率から実車走行時の評点を計算し、比較例 7 を 1 0 0 とした指数で表した。値が大きいほど操縦安定性は良好である。

(5) ウェットグリップ性評価

B P S T (ブリティッシュ・ポータブル・スキッド・テスター)を用い、室温で測定し、比較例 7 を 1 0 0 とした指数で表した。値が大きいほどウェットグリップ性は良好である。

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 6

第 1 表に示す配合表に基づいて各組成物をバンバリーミキサー^Rを用いて混練りした。

第1表

| ゴム組成物配合 (質量部) | | 比較例 | | | | | | 実施例 | | | | | | | | |
|------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| ポリマー 質量部 | 天然ゴム | 100 | 100 | 100 | 100 | 70 | 100 | 100 | 100 | 100 | 70 | 100 | 100 | 100 | 70 | 100 |
| | SB R* ¹ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 30 | — | — | — | — | — |
| | BR* ² | — | — | — | — | 30 | — | — | — | — | — | — | — | — | 30 | — |
| シリカ ³ | 質量部 | 10 | — | — | 20 | 10 | 5 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 10 | 5 |
| | (N ₂ SA) | (235) | — | — | (235) | (210) | (210) | (235) | (235) | (235) | (235) | (235) | (235) | (235) | (210) | (210) |
| | (DBP) | (250) | — | — | (250) | (210) | (210) | (250) | (250) | (250) | (250) | (250) | (250) | (250) | (210) | (210) |
| カーボン | 質量部 | 40 | 50 | 45 | 50 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 50 | 50 | 40 | 40 | 40 |
| | (N ₂ SA) | (110) | (140) | (140) | (140) | (145) | (110) | (110) | (110) | (110) | (110) | (140) | (140) | (140) | (145) | (110) |
| | (DBP) | (100) | (90) | (90) | (90) | (110) | (100) | (100) | (100) | (100) | (100) | (90) | (90) | (90) | (110) | (100) |
| エステル化合物* ⁴ | | — | — | — | — | — | — | 0.5 | 1 | 3 | 1 | 0.7 | 0.7 | 1.5 | 0.5 | 0.5 |
| 老化防止剤 6C* ⁵ | ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | ワックス* ⁶ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 亜鉛華 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 加硫促進剤 CZ* ⁷ | 硫黄 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | カップリング剤* ⁸ | 1.5 | 1 | 1 | 1.5 | 1.8 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 0.8 | 1.8 | 1.5 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | 1.5 |
| | ヒドロジド化合物* ⁹ | 1.7 | 1.5 | 1.5 | 1.7 | 1.5 | 1.7 | 1.7 | 1.3 | 1.3 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.5 | 1.7 |
| ヒドロジド化合物* ⁹ | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 結果 : 4-2-粘度 (ML-14) | | — | — | — | — | — | — | — | 0.5 | 1.5 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 1.7 | 0.8 | 0.5 |
| 発熱性能 (指数) | | 106 | 105 | 105 | 120 | 115 | 98 | 95 | 91 | 88 | 85 | 100 | 99 | 105 | 102 | 90 |
| 耐摩耗性 (指数) | | 101 | 100 | 98 | 92 | 105 | 105 | 101 | 105 | 110 | 100 | 100 | 102 | 105 | 112 | 105 |
| | | 105 | 100 | 98 | 95 | 120 | 98 | 110 | 110 | 110 | 105 | 115 | 114 | 112 | 120 | 104 |

(注)

*1) SBR : ジェイ・エス・アール (株) 製、乳化重合 SBR、商標「JSR # 1500」

*2) BR : 宇部興産 (株) 製、ポリブタジエンゴム、商標「150L」

*3) シリカ (種類 1) : ニップシール AQ (日本シリカ工業 (株) 製 ; N_2SA は $210 \text{ m}^2/\text{g}$)

シリカ (種類 2) : ニップシール KQ (日本シリカ工業 (株) 製 ; N_2SA は $235 \text{ m}^2/\text{g}$)

*4) エステル化合物 : モノ [POP (5) ラウリルエーテル] マレイン酸エステル

*5) 老化防止剤 6C : N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン

*6) ワックス : 精工化学 (株) 製、商標「WMO2」

*7) 加硫促進剤 CZ : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*8) カップリング剤 : デグツサ社製、商標「Si69」

*9) ヒドラジド化合物 : 2-ヒドロキシ-N'-(1, 3-ジメチルブチデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド

上記により得られた未加硫ゴム組成物についてはムーニー粘度を測定した。これらの未加硫ゴム組成物を 150°C で 30 分間加硫して得た加硫ゴム組成物について、発熱性能、耐摩耗性を前記の方法により評価した。その結果を第 1 表に示す。

この結果から、本発明におけるゴム組成物は、いずれも未加硫ゴムにおける加工性に著しく優れており、しかも、加硫ゴムの発熱性能及び耐摩耗性が改良されていることがわかる。

第 1 表から分かるように、エステル化合物 (c) を含む組成物は未加

硫ゴムの作業性を改良し、加硫ゴムについては発熱性能を維持しながら耐摩耗性を改善している。

更に、エステル化合物 (c) とヒドラジド化合物 (d) を含む組成物は、未加硫ゴムの作業性を同様に改良し、加硫ゴムについては低発熱性能及び耐摩耗性を改善し両者のバランスが高いレベルで確保されていることがわかる。

実施例 10～16 及び比較例 7～12

第 2 表に従い、スチレンーブタジエン共重合体ゴム (SBR 1712) 137.5 質量部に対して、各種充填剤、モノ [POP (5) ラウリルエーテル] マレイン酸エステル、シランカップリング剤、及び樹脂の各所定量と、ステアリン酸 1 質量部、老化防止剤 6C [N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン] 1 質量部を、バンバリーミキサーを用いてスタート温度を 70℃として、回転数 70 rpm で 4 分間混練した。

得られた混合物を十分に室温放冷した後、さらに亜鉛華 3 質量部、加硫促進剤 DM (ジベンゾチアジルスルフィド) 1 質量部、加硫促進剤 D (ジフェニルグアニジン) 1 質量部、加硫促進剤 CZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド) 1 質量部、硫黄 2 質量部を添加し、バンバリーミキサーを用いてスタート温度を 70℃として、回転数 70 rpm で 1 分間混練した。なお、比較例 7～12 ではエステル添加剤は用いなかった。

得られた未加硫ゴム組成物についてはムーニー粘度を、また、加硫ゴム組成物については、動的貯蔵弾性率 (E')、操縦安定性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性を前記方法により評価した。結果を第 2 表に示す。

第2表

第2表

| ゴム組成物配合 (質量部) | 実 施 例 | | | | | | 比 較 例 | | | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| ゴム成分: SBR(油展) ^{*10} ブタジエンゴム ^{*11} 天然ゴム | 137.5 | 137.5 | 96.25 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 96.25 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 96.25 | 96.25 |
| 充填剤: カーボンブラック ^{*12} シリカ ^{*13} 水酸化アルミニウム ^{*14} | 35 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 70 | 90 | 35 | 45 | 45 | 45 |
| 部分エステル ^{*15} | 1 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | - | - | - | - | - | - |
| シランカップリング剤 ^{*16} | 3.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | - | - | 3.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| 樹脂: 樹脂A ^{*17} 樹脂B ^{*18} | - | - | - | - | 5 | 5 | - | - | - | - | - | - | - |
| (充填剤中シリカの質量%) (トータルオイル量) | 50 37.5 | 50 37.5 | 50 37.5 | 45 37.5 | 45 37.5 | 45 37.5 | 50 37.5 | - 37.5 | - 37.5 | 50 37.5 | 50 37.5 | 50 37.5 | 50 37.5 |
| 評価結果: | | | | | | | | | | | | | |
| ムーニー粘度 (ML ₁₊₄) | 49 | 69 | 62 | 63 | 60 | 61 | 64 | 55 | 93 | 58 | 89 | 75 | 81 |
| 動的貯蔵弾性率E' (MPa) | 10.0 | 14.4 | 13.2 | 14.9 | 15.6 | 17.0 | 13.0 | 11.0 | 15.0 | 10.0 | 14.5 | 13.0 | 13.1 |
| 操縦安定性 (指数) | 97 | 108 | 103 | 110 | 112 | 116 | 103 | 100 | 110 | 97 | 108 | 103 | 103 |
| ウェットグリップ性 (指数) | 110 | 110 | 105 | 119 | 121 | 121 | 104 | 100 | 101 | 109 | 110 | 105 | 103 |
| 耐摩耗性 (指数) | 103 | 92 | 101 | 90 | 90 | 91 | 105 | 100 | 90 | 102 | 93 | 100 | 105 |

(注)

- *10) SBR (油展) : SBR 1712 「商標」 (ジェイエスアール (株) 製、ゴム成分 100 質量部当たりアロマティックオイル 37.5 質量部の油展ゴム)
- *11) ブタジエンゴム : BR 01 「商標」 (ジェイエスアール (株) 製、シス-1, 4-ポリブタジエン)
- *12) カーボンブラック : SAF グレード [東海カーボン (株) 製]
- *13) シリカ : ニップシール AQ (日本シリカ工業 (株) 製 ; $N_2S A$ は $210 \text{ m}^2/\text{g}$)
- *14) 水酸化アルミニウム : ハイジライト 43M 「商標」 [昭和電工 (株) 製]
- *15) 部分エステル : モノ [POP (5) ラウリルエーテル] マレイン酸エステル
- *16) シランカップリング剤 : Si 69 「商標」 (デグサ社製)
- *17) 樹脂 A : C_5 系石油樹脂 (ストラクトール社製)
- *18) 樹脂 B : ノバテック 「商標」 [日本ポリケム (株) 製、ポリエチレン系樹脂]

上記の結果、比較例 7, 8、比較例 9, 10 の各比較からは、充填剤の増量により、操縦安定性を向上させることはできるが、未加硫ゴムの粘度は著しく上昇しており、このことは、タイヤの安定的な生産が困難となることを示している。

これに対して、本発明における部分エステルを用いた実施例 10, 11 (充填剤はカーボンブラック/シリカ併用系) では、未加硫ゴムの粘度の上昇は抑制されており、生産性には悪影響を及ぼすことなく、操縦安定性及びウェットグリップ性の双方を著しく向上できることが分かる。

また、実施例 11 と実施例 13~15 との比較より、充填剤として、カーボンブラック/シリカ/水酸化アルミニウムの三者併用系とした場

合には、上記の効果は一層大きく、特に、石油系樹脂や α -オレフィン樹脂を用いた実施例 14、15においては、さらに高い次元で生産性、操縦安定性、ウェットグリップ性との両立化が達成できることが認められる。

なお、実施例 12、16 及び比較例 11、12 は、いずれも SBR とブタジエンゴム又は天然ゴムとのブレンド系ゴム配合であるが、この場合にも、本発明の実施例では、未加硫ゴムの粘度の上昇を抑制しつつ、操縦安定性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性の全ての性能がバランスよく向上していることが認められる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、ゴム組成物の物性の低下伴うことなく加工性を改良しながら、耐摩耗性、低発熱性能を高度にバランスさせたタイヤ（特に重荷重用タイヤ）を得ることができ、また、高いレベルで生産性と操縦安定性を両立させながら、ウェットグリップ性に優れたタイヤ（特に乗用車用タイヤ）を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) 天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも一種からなるゴム成分と、(b) 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $180 \sim 270 \text{ m}^2/\text{g}$ であるシリカ、及び(c) 無水マレイン酸と(ポリ)オキシプロピレン誘導体との部分エステル化合物を前記ゴム成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 10.0 質量部含むゴム組成物を部材として用いたことを特徴とするタイヤ。
2. ゴム組成物が、さらに(d) ナフトエ酸ヒドラジド類及びサリチル酸ヒドラジド類から選ばれる少なくとも一種のヒドラジド化合物を、ゴム成分(a) 100 質量部に対して 0.1 ~ 5.0 質量部含むものである請求項 1 記載のタイヤ。
3. ヒドラジド化合物(d) が、2-ヒドロキシー-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジドである請求項 2 記載のタイヤ。
4. 全ゴム成分 100 質量部中に天然ゴムを 20 質量部以上含む請求項 1、2 又は 3 記載のタイヤ。
5. ゴム組成物が、(e) 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $30 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ かつ、ジブチルフタレート吸油量 (DBP) が $60 \sim 150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるカーボンブラックを、ゴム成分(a) 100 質量部に対して 30 ~ 80 質量部含む請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載するタイヤ。

6. ゴム組成物中のシリカ (b) の含有量が、ゴム成分 100 質量部に對して、2～50 質量部である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のタイヤ。

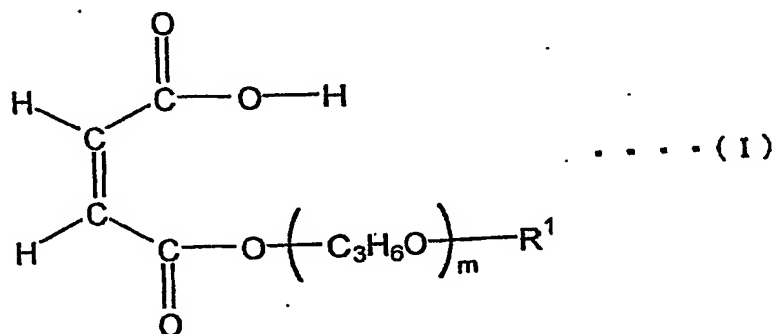
7. 重荷重用タイヤからなる請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のタイヤ。

8. 重荷重用タイヤがオフロードタイヤである請求項 7 記載のタイヤ。

9. 前記ゴム組成物を、トレッド部のキャップトレッド及び／またはアンダートレッドに適用した請求項 1 ないし 8 いずれかに記載のタイヤ。

10. (A) 共役ジエン系ゴムを含むゴム成分と、(B) 全充填剤中 10 質量%以上の白色充填剤を含む充填剤と、(C) 無水マレイン酸と (ポリ) オキシプロピレン誘導体との部分エステル化合物とを含有するゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とするタイヤ。

11. 前記部分エステル化合物が、一般式 (I)



[式 (I) 中、 m は平均重合度を表わす 3 ~ 7 の数であり、 R^1 は炭素数 8 ~ 18 のアルキル基又はアルケニル基である。]

で表わされる化合物である請求項 1 又は 10 に記載のタイヤ。

12. 共役ジエン系ゴムが、少なくともスチレンーブタジエン共重合体ゴムを含むものである請求項 10 又は 11 に記載のタイヤ。

13. (B) 成分としての充填剤の配合量が、ゴム成分 100 質量部当たり 30 ~ 150 質量部である請求項 10、11 又は 12 に記載のタイヤ。

14. 白色充填剤が、シリカである請求項 10 ないし 13 のいずれかに記載のタイヤ。

15. 前記ゴム組成物が、IP346 法によるジメチルスルホキシド (DMSO) 抽出物量が 3 質量%未満に制御されたオイルを含む軟化剤を含有するものである請求項 10 ないし 14 のいずれかに記載のタイヤ。

16. 前記ゴム組成物が、さらに、軟化点が 30 ~ 150 °C の石油系樹脂及び α -オレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂を含有するものである請求項 10 ないし 15 のいずれかに記載のタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L21/00, B60C1/00, C08K3/36, C08K3/04, C08K5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L7/00-21/00, C08K3/00-13/08, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X Y | EP 1179561 A1 (Bridgestone Corp., Kao Corp.), 13 February, 2002 (13.02.02), Claims; Par. Nos. [0028], [0040] to [0043], [0057] to [0062] & JP 2002-121330 A & JP 2002-256113 A & US 2002/42462 A1 | 1, 4-14 2-3, 15-16 |
| Y | JP 2002-146102 A (Bridgestone Corp.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0027]. & EP 478274 A1 & US 5534569 A | 2-3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2003 (02.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 4-136048 A (Bridgestone Corp.), 11 May, 1992 (11.05.92), Claims; page 1, lower right column, lines 6 to 7; page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper left column, line 2 & EP 478274 A1 & US 5534569 A | 2 |
| Y | WO 97/35462 A1 (Bridgestone Corp.), 02 October, 1997 (02.10.97), Claims & EP 940462 A2 & US 6103808 A1 | 15 |
| Y | JP 48-38615 B (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 19 November, 1973 (19.11.73), Claims & DE 2107537 A & FR 2080661 A & US 3927144 A | 16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11144

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1 to 9 and claims 10 to 16 is a tire, characterized in that it uses a rubber composition which comprises (a) a rubber component comprising a diene-based rubber, a silica and a partial esterification product from maleic anhydride and a (poly)oxypropylene derivative.

However, a search has revealed that this common matter is not novel, since it has been disclosed in the document EP 1179561 A1 (Bridgestone Corporation), 2002. 02. 13, claims, Example 13.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11144

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

As a result, the common matter falls within the scope of the prior art, and therefore, is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence.

Accordingly, it is clear that claims 1 to 9 and claims 10 to 16 do not comply with the requirement of unity of invention.

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9及び請求の範囲10-16に共通の事項は、ジエン系ゴムを含むゴムと、シリカと、無水マレイン酸と(ポリ)オキシプロピレン誘導体との部分エステル化合物とを含有するゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤである。

しかしながら、調査の結果、この共通の事項は、文献EP 1179561 A1 (Bridgestone Corporation), 2002.02.13, 特許請求の範囲、Example 13に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴ではない。

よって、請求の範囲1-9及び10-16は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L21/00、B60C1/00、C08K3/36、C08K3/04、C08K5/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L7/00-21/00、C08K3/00-13/08、B60C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | EP 1179561 A1 (Bridgestone Corporation, Kao Corporation) 2002.02.13, 特許請求の範囲、【0028】段落、【0040】～【0043】段落、【0057】～【0062】 | 1,4-14 |
| Y | & JP 2002-121330 A & JP 2002-256113 A & US 2002/42462 A1 | 2-3, 15-16 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2002-146102 A (株式会社ブリヂストン) 2 002.05.22, 特許請求の範囲、【0001】段落、【0027】段 落 & EP 478274 A1 & US 5534569 A | 2-3 |
| Y | JP 4-136048 A (株式会社ブリヂストン) 199 2.05.11, 特許請求の範囲、第1頁右下欄第6行から第7 行、第2頁右下欄第6行から第3頁左上欄第2行 & EP 478274 A1 & US 5534569 A | 2 |
| Y | WO 97/35462 A1 (株式会社ブリヂストン) 199 7.10.02, 特許請求の範囲 & EP 940462 A2 & US 6103808 A1 | 15 |
| Y | JP 48-38615 B (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1 973.11.19, 特許請求の範囲 & DE 2107537 A & FR 2080661 A & US 3927144 A | 16 |